

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000106192 A**(43) Date of publication of application: **11.04.00**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/86**  
**H01M 8/02**  
**H01M 8/12**

(21) Application number: **11204278**(22) Date of filing: **19.07.99**(30) Priority: **27.07.98 JP 10210581**(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **TSUKUDA HIROSHI**  
**YAMASHITA AKIHIRO**  
**KOSAKA KENICHIRO**  
**KUDOME OSAO**  
**WATANABE YOSHIHARU**  
**HOJO TORU**

**(54) SUBSTRATE TUBE FOR FUEL CELL AND ITS MATERIAL****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate tube for improving a power generating characteristic, avoiding damages, even in the time of high temperature rise rate, and providing a high utilization ratio of fuel, by adding and mixing coarse grains into a substrate tube material of the fuel cell, realizing uneven contraction at sintering, and by heightening porosity of the substrate tube.

**SOLUTION:** A mixture, obtained by adding coarse grains into the substrate tube material, is used as a composite material for a substrate tube, and the porosity can be heightened through uneven contraction at sintering, to enlarge the average pore diameter, thus gas permeability

can be improved. Here, the size of the coarse grains added is set at more than 5  $\mu\text{m}$  without the particular upper limit, also it is also effective at about 500  $\mu\text{m}$ . Although the compounding ratio of the coarse grains is not particularly limited, porosity is improved in the case of the compounding ratio of 10-40 wt.%. However it will not improve further, even if the coarse grains are added beyond 40 wt.%. The sintering temperature at production of the substrate tube is preferably about 1,300-1,500°C. At a temperature below 1,300°C, an electrolyte and an inter connector are densified inadequately. While the densification of the fuel electrode is advanced in the sintering at a temperature exceeding 1,500°C, the preferable sintering temperature is set at 1,300-1,500°C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-106192  
(P2000-106192A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	T
	8/02		Z
	8/12		

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-204278  
(22) 出願日 平成11年7月19日 (1999.7.19)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-210581  
(32) 優先日 平成10年7月27日 (1998.7.27)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006208  
三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
(72) 発明者 佃 洋  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内  
(72) 発明者 山下 晃弘  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内  
(74) 代理人 100078499  
弁理士 光石 俊郎 (外2名)

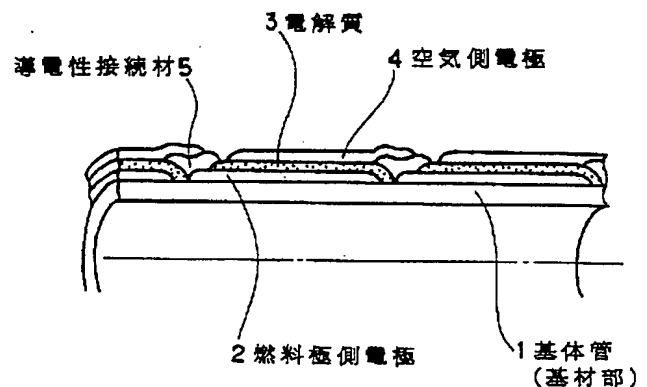
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用基体管及びその材料

(57) 【要約】

【課題】 基体管の気孔率及び気孔径を向上させ、燃料電池の発電特性の向上を図る燃料電池用基体管を提供する。

【解決手段】 燃料電池の基体管の原料に粗粒を混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くしたものであり、基体管1のガス透過性能が向上し、セル発電効率の向上を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の基体管原料に粗粒を添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項2】 請求項1において、上記基体管原料の平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、上記粗粒の粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記添加粗粒が $10 \sim 40$ 重量%配合してなることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項4】 請求項1乃至3において、上記基体管原料がカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項5】 燃料電池の基体管原料が微粒のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であり、該基体管原料と同一粒径の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる添加微粒を混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項6】 請求項5において、上記基体管原料の平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項7】 請求項5又は6において、上記添加微粒が $10 \sim 40$ 重量%配合してなることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項8】 燃料電池の基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒を添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項9】 請求項8において、上記粗粒が $10 \sim 40$ 重量%配合してなることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項10】 燃料電池の基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の添加微粒と、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする燃料電池用基体管。

【請求項11】 請求項10において、上記添加微粒が $5 \sim 30$ 重量%、上記添加粗粒が $5 \sim 30$ 重量%配合してなることを特徴とする燃料電池用基体

管。

【請求項12】 表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、

基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒を添加・混合してなることを特徴とする燃料電池用基体管材料。

【請求項13】 請求項12において、上記粗粒が $10 \sim 40$ 重量%配合してなることを特徴とする燃料電池用基体管材料。

【請求項14】 表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、

平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)に対して、添加微粒として平均粒径 $0.5$ から $3 \mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種類もしくは2種類以上を $5$ 重量%から $30$ 重量%と、

添加粗粒として平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を $5$ 重量%から $30$ 重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする基体管材料。

【請求項15】 表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、

平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)に対して、

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を $5$ 重量%から $30$ 重量%と、

平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のいずれか1種若しくは2種以上を $5$ 重量%から $30$ 重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする基体管材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は基体管の気孔率及び気孔径を向上させ、燃料電池の発電特性の向上を図った燃料電池の基体管及びその材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図1に溶射型の固体電解質型燃料電池の基体管の概略を示す。図1に示すように、溶射型の固体電解質型燃料電池(SOFC)は、カルシア安定化ジルコニア(CSZ)多孔質円筒管の基体管1に、燃料極側電極2としてNiとイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とのサーメットをプラズマ溶射で成膜する。次いで

この上に電解質3として酸素イオン伝導性のYSZをブラズマ溶射で成膜する。その後、この上に空気側電極4として $\text{LaCoO}_3$ をアセチレンフレイム溶射で成膜して燃料電池を構成する。最後に、NiAlとアルミナのサーメットで成膜した導電性接続材（インタコネクタ）5で上記燃料極側電極2と空気側電極4とを直列に接続している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術の溶射法による燃料電池の製造は手間がかかると共に製造コストがかかり、低コスト化が望まれている。

【0004】このため、焼結回数の少ない、基体管と燃料極及び電解質を一体に焼結する共焼結型の燃料電池の開発がなされているが、発電特性に対して基体管のガス透過性が充分でないという、問題がある。

【0005】また、従来技術の基体管の問題として、熱サイクル時の速い昇降温速度で著しく劣化する点があげられる。

【0006】すなわち、 $50^\circ\text{C}/\text{時}$ 以下の昇降温速度の場合には熱サイクル前後で性能変化が認められないが、 $50^\circ\text{C}/\text{時}$ 以上の昇降温速度では熱サイクル1回当たり10%程度の出力低下が発生する場合がある。

【0007】これは、燃料電池を集合させて用いる場合に、昇降温速度を極めて緩やかにしなければ、燃料電池集合体の一部で $50^\circ\text{C}/\text{時}$ 以上の昇降温速度になる部分が発生し、セルを損傷するおそれがある。

【0008】したがって、 $200^\circ\text{C}/\text{時}$ 程度の速い昇降温速度でも損傷しないセルが望まれている。

【0009】さらに、基体管の課題として、燃料利用率の向上があげられる。従来技術の基体管の燃料利用率は投入した燃料の70%程度であるが、燃料利用率の向上が図れば燃料電池の効率を向上できる。

【0010】本発明は、上記問題に鑑み、基一体焼結型の燃料電池の製造に際し、基体管の気孔率及び気孔径を向上させ、燃料電池の発電特性の向上を図ると共に、速い昇降温速度でも損傷せず、さらに燃料利用率の高い燃料電池用基体管及びその材料を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の【請求項1】の発明は、燃料電池の基体管原料に粗粒を添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする。

【0012】【請求項2】の発明は、請求項1において、上記基体管原料の平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、上記粗粒の粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

【0013】【請求項3】の発明は、請求項1又は2において、上記添加粗粒が10～40重量%配合してなることを特徴とする。

【0014】【請求項4】の発明は、請求項1乃至3に

おいて、上記基体管原料がカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であることを特徴とする。

【0015】【請求項5】の発明は、燃料電池の基体管原料が微粒のカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、該基体管原料と同一粒径の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる添加微粒を混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする。

【0016】【請求項6】の発明は、請求項5において、上記基体管原料の平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0017】【請求項7】の発明は、請求項5又は6において、上記添加微粒が10～40重量%配合してなることを特徴とする。

【0018】【請求項8】の発明は、燃料電池の基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒を添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする。

【0019】【請求項9】の発明は、請求項8において、上記粗粒が10～40重量%配合してなることを特徴とする。

【0020】【請求項10】の発明は、燃料電池の基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の添加微粒と、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることを特徴とする。

【0021】【請求項11】の発明は、請求項10において、上記添加微粒が5～30重量%、上記添加粗粒が5～30重量%配合してなることを特徴とする。

【0022】【請求項12】の発明は、表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、基体管原料が平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaTiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる $5 \mu\text{m}$ 以上の添加粗粒を添加・混合してなることを特徴とする。

【0023】【請求項13】の発明は、請求項12において、上記粗粒が10～40重量%配合してなることを特徴とする。

【0024】【請求項14】の発明は、表面に燃料極側

電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)に対して、添加微粒として平均粒径 $0.5$ から $3 \mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種類もしくは2種類以上を5重量%から30重量%と、添加粗粒として平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする。

【0025】[請求項15]の発明は、表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、平均粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)に対して、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%と、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くすることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】(1) 本発明の基体管用の複合材料は、基体管原料に粗粒を添加・混合したものをを用い、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くしたものである。この結果、本発明によれば、焼結時に収縮を均一化し気孔率を高くしてガス透過性を向上させている。する。本発明により基体管の気孔率を高くすることができ、また基体管の平均気孔径を大きくすることができ、この結果ガス透過性の向上を図ることができる。

【0028】ここで、本発明の基体管材料としては、平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の微粒のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)であり、粗粒としては $5 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 程度のカルシア安定化ジルコニア(CSZ)を混合するのがよい。

【0029】本発明の基体管の原料は特に限定されるものではないが、上記カルシア安定化ジルコニア(CSZ)の代わりに、例えば $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaTiO}_3-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgTiO}_3-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{BaTiO}_3-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等を挙げることができる。

【0030】なお、添加する粗粒は $5 \mu\text{m}$ 以上のものであれば、その粒径の上限は特に限定されるものではないが、おおよそ $500 \mu\text{m}$ 程度の場合でも効果が発現できる。

【0031】上記粗粒の配合は、特に限定されるものではないが、好適には10～40重量%配合すればよい。これは、10重量%未満であると、気孔率の向上が少な

く、一方40重量%を超えて添加しても更なる向上が図れないからである。

【0032】また、本発明の基体管の製造時の焼結温度は $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。これは、焼結温度が $1300^\circ\text{C}$ 未満であると、電解質、インターコネクタの緻密化が不充分となるので好ましくなく、一方 $1500^\circ\text{C}$ を超えた焼結では燃料極の緻密化が進行する点で好ましくないからである。

【0033】(2) 本発明の基体材は、基体管の原料である上記カルシア安定化ジルコニア(CSZ)に、金属酸化物を添加させることで、発電時に該金属酸化物が還元収縮し、新たに気孔を発生し、且つ気孔径を大きくさせ、ガス透過性を向上させている。この結果、本発明により気孔率を高くすることができ、また平均気孔径を大きくすることができ、ガス透過性の向上を図ることができる。

【0034】ここで、添加する金属酸化物は、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる添加微粒であり、この金属酸化物の添加により、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くすることができる。

【0035】また、上記金属酸化物の粒径を原料と同一径とせず、 $5 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $20 \mu\text{m}$ 程度のものを混合すると、金属酸化物の添加した発電時に還元される収縮作用と、添加金属酸化物の粒径を大きくしたことによる焼結時における収縮作用との相乗効果により、気孔率の向上並びに気孔径の向上を図ることができる。

【0036】上記金属酸化物の配合は、特に限定されるものではないが、好適には5～40重量%、好ましくは10～30重量%配合すればよい。これは、5重量%未満であると、気孔率の向上が少なく、一方40重量%を超えて添加しても更なる向上が図れないからである。

【0037】また、添加する酸化金属を微粒のものと、粗粒のものとを所定割合添加することにより、気孔率の向上、セル発電効率の向上及び熱サイクル時のリーク増加率の抑制、燃料利用率の向上を図ることができる。

【0038】すなわち、本発明の基体管材料は、基体管原料の $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ に対して、添加微粒として平均粒径 $0.5$ から $3 \mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種類もしくは2種類以上を5重量%から30重量%と、添加粗粒として平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加してなるものである。

【0039】また、本発明の基体管材料は、基体管原料の $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ に対して、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等のチタニア系複合酸化物、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%と、平均粒

径5 $\mu\text{m}$ 以上のNiO、CoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加してなるものである。

【0040】ここで、上記添加する金属酸化物の粒径は、NiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の場合には、200 $\mu\text{m}$ 程度を上限とする。また、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>の場合には、500～700 $\mu\text{m}$ 程度を上限とする。これは、燃料電池の発電時にNiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等では、200 $\mu\text{m}$ 以上の粒径の場合には、発電時の還元雰囲気においても熱収縮が生じ、強度的に弱くなるが、CaTiO<sub>2</sub>等のチタニア系複合酸化物の場合には、発電時の還元雰囲気においても熱収縮が生ずることがないので、電解質膜と熱膨張が整合し、強度的に弱くなるようなことがないからである。この結果、熱サイクル時のリーク率の上昇を抑えることができる。なお、本発明では、上記チタニア系複合酸化物の代わりに、例えばCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のクロム系複合酸化物、クロムベースのLaCrO<sub>3</sub>等のランタン系複合化合物等を例示することができる。

燃料電池基体管の発電効率

	CSZ原料	NiO原料	気孔率	気孔径	セル発電効率*
比較例1	粒径1 $\mu\text{m}$ : 100%	無し	15%	0.7 $\mu\text{m}$	0.12
試験例1	粒径1 $\mu\text{m}$ : 80% 粒径10 $\mu\text{m}$ : 20%	無し	20%	0.7 $\mu\text{m}$	0.31
試験例2	粒径1 $\mu\text{m}$ : 80%	粒径1 $\mu\text{m}$ : 20%	25%	0.7 $\mu\text{m}$	0.37
試験例3	粒径1 $\mu\text{m}$ : 80%	粒径10 $\mu\text{m}$ : 20%	30%	1.2 $\mu\text{m}$	0.44

\*投入燃料中電気として取り出せた割合

【0048】「表1」に示すように、本試験例にかかる基体管はいずれも参考例に較べて気孔率が向上し、セル発電効率が向上することが判明した。また、試験例3に示すように、金属材料を添加し、さらに粒径を大きくした場合には、これらの相乗効果により、セル発電効率が更に向上することが判明した。

【0049】＜実施例1～19、比較例1～7、実施例20～27及び比較例8～11＞図1に示す本発明に係る多孔質管からなる基体管（基材部）1の複合材料の配合を「表2」ならびに「表3」に示す。

【0050】この基体管1の表面に100 $\mu\text{m}$ のNi-ジルコニアサーメットからなる燃料極側電極2、100 $\mu\text{m}$ のYSZからなる電解質3、1000 $\mu\text{m}$ のSrを0.1ドープしたLaMnO<sub>3</sub>からなる空気側電極を積層し、さらに燃料極側電極と空気側電極を接続するための導電性接続材LaCrO<sub>3</sub>を積層し電池とした。

【0051】この電池を急速昇降温を繰り返した後、そのリーク率の変化を比較した。また、気孔率及びセル発

【0041】

【実施例】本発明の効果を示す試験例及び実施例を以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】【試験例1】平均粒径1 $\mu\text{m}$ のCSZ原料80重量%と、10 $\mu\text{m}$ のCSZ粗粒20重量%とを混合させ、1350℃で焼結した。

【0043】【試験例2】平均粒径1 $\mu\text{m}$ のCSZ原料80重量%と、1 $\mu\text{m}$ のNiO原料20重量%とを混合させ、1350℃で焼結した。

【0044】【試験例3】平均粒径1 $\mu\text{m}$ のCSZ原料80重量%と、20 $\mu\text{m}$ のNiO原料20重量%とを混合させ、1350℃で焼結した。

【0045】【参考例1】参考例として、平均粒径1 $\mu\text{m}$ のCSZ原料のみを使用して同様に焼結した。

【0046】これらの焼結物の気孔率、気孔径並びにセル発電効率の結果を下記「表1」に示す。

【0047】

【表1】

電効率も測定した。その結果、「表2」ならびに「表3」に示す実施例の配合によりリークの増加率を抑制できた。また、燃料利用率も向上できた。

【0052】本実施例においては、基体管1のセラミックス原料は、「表2」ならびに「表3」に示す材料を用意した。

【0053】上記基体管1は押出成形法により作るが、押出成形用助剤としてメチルセルロース、グリセリン、水さらに潤滑剤としてステアリン酸エマルジョンを用いた。それぞれの助剤は、セラミックス原料100重量部に対してそれぞれ4重量部、5重量部、10重量部、0.2重量部である。また、ステアリン酸エマルジョンは、固形分濃度を15重量%とし、分散媒は水とした。

【0054】本実施例にかかる基体管の製造を以下に示す。はじめに任意の割合にセラミック原料とメチルセルロースとを計量し、高速ミキサーに入れ3分間混合する。次に水、グリセリン、ステアリン酸エマルジョンを計量し、添加後1分間混合する。次に、2軸ニーダを用

いて本混練を行ない、押出成形機を用いて円筒形状に成形する。成形後、60℃で24時間乾燥し、電極材料塗布した後1400℃で2時間熱処理して燃料電池を構成した。

【0055】得られたこれらのセルについて発電温度と室温の昇降温を昇温速度200℃/時間の速度で5回行

ない、セル性能の変化を求めた。

【0056】本発明の実施例の結果を「表2」ならびに「表3」に示す。本発明の効果を明確にするために本発明の範囲外である比較例も併せて示す。

【0057】

【表2】

平均粒径 (μm)	組成 (重量%)										セルの特性			
	CaO 安定化ZrO <sub>2</sub>	NiO								熱サイクル 増加倍率 (%回)	燃料 利用率 (%)	セル 強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	セル 発電効率
		1.2	0.2	0.5	1.5	3.0	5	20	200	300				
実施例1	90		5				5				82	4.3	30	0.37
実施例2	65		5				30				85	3.8	34	0.39
実施例3	90		5						5		83	3.5	32	0.37
実施例4	65		5						30		88	3.3	38	0.40
実施例5	65		30				5				80	4.2	26	0.34
実施例6	40		30				30				83	3.9	31	0.35
実施例7	65		30						5		83	3.5	31	0.35
実施例8	40		30						30		85	3.3	34	0.36
実施例9	90					5	5				80	3.2	26	0.33
実施例10	65					5	30				85	3.4	33	0.38
実施例11	90					5			5		82	4.1	30	0.34
実施例12	65					5			30		88	3.8	38	0.40
実施例13	65					30	5				83	3.5	32	0.35
実施例14	40					30	30				86	3.8	37	0.39
実施例15	65					30			5		83	3.4	31	0.35
実施例16	40					30			30		88	3.5	38	0.40
実施例17	90				5			5			80	3.8	27	0.35
実施例18	60				20			20			85	3.5	34	0.39
実施例19	40				30			30			88	3.3	38	0.40
比較例1	60		20					20			55	3.5	17	0.13
比較例2	60				20					20	84	1.4	34	0.37
比較例3	60		20							20	82	1.2	29	0.34
比較例4	40				20				40		88	0.9	38	0.37
比較例5	78				20				2		50	3.8	14	0.11
比較例6	40				40			20			55	4.4	16	0.12
比較例7	78				2			20			80	4.3	27	0.36

【0058】

【表3】

	組成 (重量%)							セルの特性				
	CaO	安定化ZrO <sub>2</sub>	NiO	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CoO	熱サイクル時のリーク率増加率 (%)	燃料利用率 (%)	セル強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	セル発電効率
平均粒径 (μm)	1.2		1.5	1.5	1.5	2.0	2.0					
実施例20	60		20				200	0	84	3.7	34	0.38
実施例21	60		20					0	83	3.6	32	0.34
実施例22	60			20		20		0	84	3.5	34	0.38
実施例23	60			20				0	84	3.5	33	0.38
実施例24	60			20			20	0	83	3.8	32	0.34
実施例25	60				20	20		0	83	3.7	33	0.34
実施例26	60				20			0	83	3.7	33	0.34
実施例27	60				20		20	0	82	3.6	32	0.33
比較例8	40			20			40	0	85	1.1	34	0.38
比較例9	78			20			2	0	64	3.6	18	0.16
比較例10	40				40			0	67	3.5	19	0.19
比較例11	78				2			-2.2	84	3.5	34	0.35

【0059】「表2」より、本発明の成分範囲内である実施例1から実施例19においては、昇降温を繰り返してもリーク率の増加は認められなかった。また、燃料利用率も80%以上であり、良好と言える。さらに、セル強度も3kg/mm<sup>2</sup>以上を示し良好であった。

【0060】ここで、平均粒径0.5から3μmのNiOの役割としては、熱サイクル時のリーク率の上昇を抑えることに寄与しているものと考えられる。比較例7において平均粒径0.5から3μmのNiOの量が少ない場合に、熱サイクル時のリーク率の上昇が示された。これは、基体の熱膨張係数を高くすることを意味するもの

と考えられ、同様の効果がCoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などでも予測できる。

【0061】また、平均粒径0.5から3μmのNiOは基体を緻密化するという作用もあり、発明の成分範囲を外れた比較例の場合では、燃料利用率の低下につながった。このことは比較例1と比較例6の結果により実証される。

【0062】平均粒径5μmから200μmのNiOの役割は、燃料利用率の向上に寄与するものと考えられる。これは、比較例5に示すように、平均粒径5μmから200μmのNiOの量が少ない場合に、燃料利用



率が低下していることから明らかである。

【0063】また、平均粒径 $5\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ はセルの強度を向上させるという作用があり、発明の成分範囲を外れると強度の低下につながる。比較例2～3はこれを実証するものである。

【0064】また、「表3」より、実施例20～27において平均粒径 $0.5$ から $3\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種類もしくは2種類以上を、5重量%から30重量%、平均粒径 $5\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種類もしくは2種類以上を5重量%から30重量%添加した基体管を用いた場合に同様の効果が確認された。また、本発明の範囲外の比較例8において添加する粗粒の平均粒径の範囲外ではセル強度の低下が認められ、比較例9において添加する粗粒の添加量の範囲外では燃料利用率の低下が認められる。

【0065】さらに、本発明の範囲外の比較例10において添加する微粒の添加量が多い場合には燃料利用率が低下し、比較例11において添加する微粒の添加量が少ない場合では熱サイクル時のリーク率の増加が認められた。

【0066】＜実施例28～48、比較例12～18、実施例49～56及び比較例19～22＞図1に示す本発明に係る多孔質管からなる基体管（基材部）1の複合材料の配合を「表4」ならびに「表5」に示す。

【0067】この基体管1の表面に $100\mu\text{m}$ の $\text{Ni}$ -ジルコニアサーメットからなる燃料極側電極2、 $100\mu\text{m}$ の $\text{YSZ}$ からなる電解質3、 $1000\mu\text{m}$ の $\text{Sr}$ を0.1ドープした $\text{LaMnO}_3$ からなる空気側電極を積層し、さらに燃料極側電極と空気側電極を接続するための導電性接続材 $\text{LaCrO}_3$ を積層し電池とした。この電池を急速昇降温を繰り返した後、そのリーク率の変化を比較した。また、気孔率及びセル発電効率も測定し

た。

【0068】その結果、「表4」ならびに「表5」に示す実施例の配合によりリークの増加率を抑制できた。また、燃料利用率も向上できた。

【0069】本実施例においては、基体管1のセラミックス原料は、「表4」ならびに「表5」に示す材料を用意した。

【0070】上記基体管1は押出成形法により作るが、押出成形用助剤としてメチルセルロース、グリセリン、水さらに潤滑剤としてステアリン酸エマルジョンを用いた。それぞれの助剤は、セラミックス原料100重量部に対してそれぞれ4重量部、5重量部、10重量部、0.2重量部である。

【0071】また、ステアリン酸エマルジョンは固形分濃度が15重量%で分散媒は水である。

【0072】本実施例にかかる基体管の製造を以下に示す。はじめに任意の割合にセラミック原料とメチルセルロースを計量し、高速ミキサーに入れ3分間混合する。次に、水、グリセリン、ステアリン酸エマルジョンを計量し、添加後1分間混合する。次に、2軸ニーダを用いて本混練を行ない、押出成形機を用いて円筒形状に成形する。成形後、 $60^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、電極材料塗布した後 $1400^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して燃料電池を構成した。

【0073】これらのセルについて発電温度と室温の昇降温を昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で5回行ない、セル性能の変化を調査した。本発明の実施例を「表4」ならびに「表5」に示す。本発明の効果を明確にするために本発明外の比較例も併せて示す。

【0074】

【表4】

	組成 (重量%組成 (重量%))											セルの特性					
	CaO 安定化ZrO <sub>2</sub>		CaTiO <sub>3</sub>					NiO				熱サイクル時増加率 (%/回)	燃料利用率 (%)	セル強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	セル発電効率	
			0.2	0.5	10	200	300	500	5	20	200						300
	平均粒径 (μm)	1.2															
実施例28	9.0		5					5					0	83	4.4	32	0.34
実施例29	6.5		5					30					0	84	3.9	34	0.35
実施例30	9.0		5							5			0	84	3.4	34	0.35
実施例31	6.5		5							30			0	87	3.4	37	0.37
実施例32	6.5		30					5					0	82	4	30	0.34
実施例33	4.0		30					30					0	84	3.4	34	0.35
実施例34	6.5		30							5			0	86	3.5	37	0.36
実施例35	4.0		30							30			0	84	3.4	33	0.35
実施例36	9.0				5			5					0	81	3.2	27	0.34
実施例37	6.5				5			30					0	84	3.5	32	0.35
実施例38	9.0				5					5			0	84	3.2	33	0.35
実施例39	6.5				5					30			0	87	3.5	37	0.40
実施例40	6.5				30			5					0	84	3.5	32	0.37
実施例41	4.0				30			30					0	87	3.6	37	0.40
実施例42	6.5				30					5			0	82	3.6	30	0.37
実施例43	4.0				30					30			0	87	3.5	37	0.39
実施例44	4.0					30				30			0	88	3.4	35	0.40
実施例45	4.0						30			30			0	88	3.5	37	0.40
実施例46	9.0		5						5				0	80	3.4	27	0.36
実施例47	6.0		20						20				0	84	3.6	32	0.38
実施例48	4.0		30						30				0	86	3.4	36	0.39
比較例12	6.0	20								20			0	60	3.5	15	0.16
比較例13	6.0		20								20		0	83	1.2	32	0.37
比較例14	6.0	20									20		0	84	0.9	34	0.36
比較例15	4.0		20								40		0	87	0.8	37	0.37
比較例16	7.8		20								2		0	63	3.6	16	0.15
比較例17	4.0		40						20				0	59	4.2	14	0.14
比較例18	7.8			2					20				-1.8	81	4.1	27	0.33

【0075】

【表5】

	組成 (重量%)							セルの特性				
	CaO 安定化ZrO <sub>2</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CoO	CoO	熱サイクル時のリーク率増加率 (%)	燃料利用率 (%)	セル強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	気孔率 (%)	セル発電効率
平均粒径 (μm)	1.2	10	10	10	20	20	20					
実施例49	60	20				20		0	85	3.6	33	0.35
実施例50	60	20						0	84	3.5	34	0.38
実施例51	60		20		20			0	82	3.6	29	0.34
実施例52	60		20			20		0	83	3.5	32	0.37
実施例53	60		20					0	85	3.6	33	0.36
実施例54	60			20	20			0	83	3.5	31	0.37
実施例55	60			20		20		0	84	3.6	34	0.35
実施例56	60			20				0	84	3.7	34	0.37
比較例19	40		20				40	0	83	1.3	32	0.37
比較例20	78		20				2	0	64	3.4	18	0.16
比較例21	40			40				0	67	3.4	19	0.14
比較例22	78			2				-1.9	85	3.5	33	0.38

【0076】「表4」より、本発明の成分範囲内である実施例28から実施例48においては、昇降温を繰り返してもリーク率の増加は認められなかった。また、燃料利用率も80%以上であり良好と言える。さらに、セル強度も3 kg/mm<sup>2</sup>以上を示し良好と考えられる。

【0077】ここで、平均粒径0.5から200 μmのCaTiO<sub>3</sub>の役割としては、熱サイクル時のリーク率の上昇を抑えることに寄与しているものと考えられ、比較例18において平均粒径0.5から200 μmのCaTiO<sub>3</sub>の量が少ない場合に熱サイクル時のリーク率の上昇が認められたことから明らかである。これは、基体管

の熱膨張係数を高くすることを意味するものと考えられ、同様の効果がSrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、CaO、MgOなどでも予測できる。

【0078】また、平均粒径0.5から200 μmのCaTiO<sub>3</sub>は基体管を緻密化するという作用もあり、発明の成分範囲を外れると燃料利用率の低下につながる。比較例12と比較例17はこれを実証するものである。

【0079】ここで、平均粒径5 μmから200 μmのNiOの役割は、燃料利用率の向上に寄与するものと考えられ、比較例16で平均粒径5 μmから200 μmのNiOの量が少ない場合に、燃料利用率が低下している

【表 6】

【００８９】請求項２の発明によれば、請求項１において、上記基体管原料の平均粒径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、上記粗粒の粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であるので、気孔率の

向上を図ることができる。

【0090】【請求項3】の発明によれば、請求項1又は2において、上記添加粗粒が10～40重量%配合してなるので、気孔率の向上を図ることができる。

【0091】【請求項4】の発明によれば、請求項1乃至3において、上記基体管原料がカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であるので、特に、気孔率が20%と従来の15%よりも向上が図られ、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0092】【請求項5】の発明によれば、燃料電池の基体管原料が微粒のカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、該基体管原料と同一粒径のNiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる添加微粒を混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くするので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0093】【請求項6】の発明によれば、請求項5において、上記基体管原料の平均粒径が0.5～2μmであるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0094】【請求項7】の発明によれば、請求項5又は6において、上記添加微粒が10～40重量%配合してなるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0095】【請求項8】の発明によれば、燃料電池の基体管原料が平均粒径0.5～2μmのカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、NiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる5μm以上の添加粗粒を添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くするので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0096】【請求項9】の発明によれば、請求項8において、上記粗粒が10～40重量%配合してなるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0097】【請求項10】の発明によれば、燃料電池の基体管原料が平均粒径0.5～2μmのカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、NiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる0.5μm～3μmの添加微粒と、NiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる5μm以上の添加粗粒とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、気孔率を高くするので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0098】【請求項11】の発明によれば、請求項10において、上記添加微粒が5～30重量%、上記添加

粗粒が5～30重量%配合してなるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0099】【請求項12】の発明によれば、表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、基体管原料が平均粒径0.5～2μmのカルシア安定化ジルコニア（CSZ）であり、NiO、CoO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaTiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>のいずれか一種若しくは2種以上より選ばれてなる5μm以上の添加粗粒を添加・混合してなるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0100】【請求項13】の発明によれば、請求項12において、上記粗粒が10～40重量%配合してなるので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0101】【請求項14】の発明によれば、表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、平均粒径0.5～2μmのカルシア安定化ジルコニア（CSZ）に対して、添加微粒として平均粒径0.5から3μmのNiO、CoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1種類もしくは2種類以上を5重量%から30重量%と、添加粗粒として平均粒径5μm以上のNiO、CoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO安定化ZrO<sub>2</sub>のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くするので、セル発電効率の向上を図ることができる。

【0102】【請求項15】の発明によれば、表面に燃料極側電極、電解質膜、酸化剤側電極を順次積層してなる固体電解質燃料電池用基体管の材料であって、平均粒径0.5～2μmのカルシア安定化ジルコニア（CSZ）に対して、平均粒径0.5μm以上のCaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、CaO安定化ZrO<sub>2</sub>のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%と、平均粒径5μm以上のNiO、CoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか1種若しくは2種以上を5重量%から30重量%とを添加・混合し、焼結時に収縮を不均一化し、基体管の気孔率を高くするので、セル発電効率の向上を図ることができる。

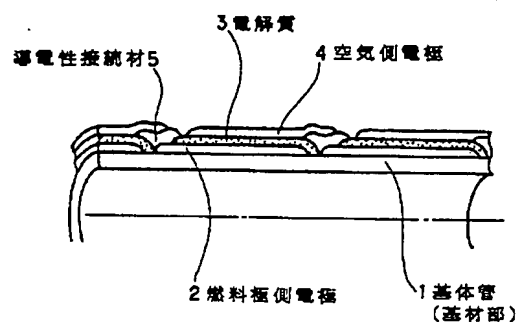
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】溶射型の固体電解質型燃料電池の基体管の概略図である。

#### 【符号の説明】

- 1 基体管
- 2 燃料極側電極
- 3 電解質
- 4 空気側電極
- 5 導電性接続材（インタコネクタ）

【図1】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 小阪 健一郎  
 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
 菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 久留 長生  
 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工  
 業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 渡邊 義治  
 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工  
 業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 北條 透  
 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1 長菱  
 エンジニアリング株式会社内